Über

# Konzentrationsketten

und deren

Temperaturcoeffizienten.

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung der Doctorwürde

verfasst und einer

hohen philosophischen Fakultät

der

Friedrich-Wilhelms-Universität zu Bonn

vorgelegt von

**Peter Schwalbach**

aus Derlen (Saarlouis).

Bonn 1901.

Buchdruckerei Seb. Foppen, Bonn a. Rh.

Opponenten:

cand. phil. Karl Kretschmer.

cand. phil. Johann Mathieu.

cand. phil. Karl Post.

Meinem Vater in Dankbarkeit.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548103_0066

All die Bemühungen, denen sich Physiker und Chemiker seit Galvani in der Absicht unterzogen haben, die Grunderscheinungen der Elektrochemie unter die Herrschaft einer Gesetzmässigkeit zu bringen, sind fast ein ganzes Jahrhundert ohne den gewünschten Erfolg geblieben. Dieser Erfolg wurde erst erreicht im Jahre 1882 durch Helmholtz mit seiner Theorie der Konzentrationsketten. Helmholtz ist somit als der Begründer der wissenschaftlichen Elektrochemie zu betrachten, während alle Arbeiten früherer Forscher auf diesem Gebiete in die Vorgeschichte der wissenschaftlichen Elektrochemie zu verweisen sind. Ein kurzer Überblick dieser Vorgeschichte[1]) kann aber neben dem historischen Interesse der Absicht dienen, die Bedeutung dieses Forschers für die Elektrochemie voll und ganz erkennen zu wollen.

Wenn man unter einer galvanischen Kette, an welche sich das Grundproblem der Electrochemie, knüpft, ein System verstehen will, in welchem chemische und electrische Energie in Wechselwirkung stehen, so war der erste Typus einer solchen Kette gegeben durch die Beobachtung Galvanis, dass seine Muskelpräparate, die mit unter einander verbundenen Ableitern aus verschiedenen Metallen versehen waren, auch dann Zuckungen zeigten, wenn vorher keine elektrische Entladungen stattgefunden hatten. Zwar wusste man schon einige Jahrzehnte

[1]) nach Ostwald „Electrochemie, ihre Geschichte und Lehre."

vor Galvani, dass der elektrische Funke z. B. Metalloxyde reduzirt, Säuren in der Luft bildet, Gase verändert, Wasser in Wasserstoff und Sauerstoff zersetzt. Bei all diesen Beobachtungen vor Galvani scheint man aber nur Interesse an der chemischen Seite der betreffenden Erscheinungen gehabt zu haben. Denn in der Litteratur über diese Forscher und dieser selbst, wie z. B. über Beccaria[1]), Priestley[2]), Cavendish[3]), von Marum[4]), Paets van Trostwigk und Deimann[5]), sind die einzelnen Zersetzungsprodukte wohl angeführt, aber über die Rolle, welche hierbei die Elektrizität gespielt hat, ist entweder gar nichts erwähnt, oder es sind nur unbestimmte, zum Theil wertlose Vermutungen ausgesprochen. Galvani dagegen hat, obschon er gewillt war, zur Erklärung seiner Beobachtungen den falschen Begriff „tierische Elektrizität" in die Naturwissenschaften einzuführen, dennoch das Verdienst durch die Veröffentlichung[6]) seiner Beobachtungen zuerst die Aufmerksamkeit auf die electrische Seite eines chemisch-electrischen Prozesses gelenkt zu haben. Dies hatte denn auch bald zur Folge, dass das Problem der galvanischen Kette auch theoretisch richtig erkannt ward und zwar durch Volta. Dieser Forscher konnte bereits im Jahre 1796 die Ueberzeugung aussprechen, dass es sich hier nur um eine allgemeine electrische Erscheinung handeln könnte, die, wie er in seinen Briefen an

---

[1]) Nach Priestley, Gesch. der Electr., deutsch von Krünitz, Berlin 1772

[2]) Exp. and obs. on var kinds of air. Manchester 1775, Bd. I.

[3]) Phil. trans. 75, Bd. 372, 1775.

[4]) Verhond. van de Teylers. 2. Gen. 3, 1785 u. ff. — Grens Journ. d. Physik, 2, 130 1790.

[5]) Delametherie, observ. sur la phys. etc. 35, 369, 1789.

[6]) De viribus electricitatis in motu musculari commentarius-Modena 1792- deutsch von Mayer-Prag 1793.

Gren[1]) betont, immer eintreten müsse, wenn verschiedene metallische Leiter verbunden seien durch sogenannte „feuchte" Leiter. Nachdem nun gar Volta die Frage aufgeworfen, welche von den drei Berührungsstellen als die Erregungsstelle für die auftretende Electricität anzusehen sei, war das Problem der galvanischen Kette in richtiger, präziser Form gegeben. In der Folgezeit wurde nun auch eine Reihe experimenteller Untersuchungen über diesen Gegenstand sowohl von Volta selbst als auch von anderen gleichzeitigen Forschern angestellt. In den ersten Jahrzehnten nach Volta waren jedoch nur qualitative Resultate erzielbar. Quantitative Messungen der hier in Frage kommenden Grösse konnten nämlich erst nach Entdeckung des Ohmschen Gesetzes gemacht werden, wodurch die zu messende electromotorische Kraft exact definirt war. Nachdem nun dieses Gesetz gegeben war, wurden alsbald eine ganze Anzahl genauerer Bestimmungen der Gesammtpotentialdifferenz galvanischer Ketten ausgeführt. Als man aber daran ging, die einzelnen Potentialdifferenzen zu messen, stand man vor einer neuen Schwierigkeit. Es stellte sich nämlich heraus, dass die bei Metallkontacten auftretende electromotorische Kraft überhaupt nicht zu messen ist. Hierüber liegt eine grosse Anzahl exacter Messungsresultate vor, wie z. B. von R. Kohlrausch[2]) Hankel[3]), Gerland[4]), Clifton[5]), W. Thomson[6]), Ayrton und Perry[7]), Pellat[8]). Alle diese Resultate führten zu

[1]) Grens neues Journ. d. Phys. 3, 479, 1796 — Ritter, Beiträge z. näh. Kenntnis d. Galv. I, 3, Jena 1802.

[2]) Pogg. 80, 465, 1853.

[3]) Pogg. 115, 57, 1862 u. 126, 286, 1865.

[4]) Pogg. 133, 513, 1868.

[5]) Proc. roy. Soc. 26, 299, 1877,

[6]) Proc. Lit. and Phil. Soc. of Manchester-Jan. 1862.

[7]) Phil. Trans. 1880 I, 1.

[8]) A. ch. ph. (5) 24,5, 1881-Phil. Mag. 19, 153, 1885.

dem Schlusse, dass ausser einer experimentellen Schwierigkeit — die gesuchte Grösse erwies sich nämlich in hohem Grade abhängig von der Beschaffenheit der einander gegenüberstehenden Metallflächen — noch eine theoretische vorhanden sei, nämlich die, dass man nicht sicher sein konnte, ob man thatsächlich nur die gesuchte Grösse gemessen habe. Denn wenn es nicht ausgeschlossen ist, dass wir überall, wo zwei Stoffe in Kontact sind, eine Potentialdifferenz anzunehmen haben, so wäre bei diesen experimentellen Untersuchungen die Potentialdifferenz herrührend von dem Kontacte von Metall und Luft mitgemessen worden. Dies ist der Standpunkt des Voltaschen Problems zu der Zeit, wo Helmholtz an dasselbe herantritt. Helmholtz gibt dem Problem insofern eine Vereinfachung, als er die Schwierigkeit der Bestimmung der electromotorischen Kraft zwischen verschiedenen Metallen sowie zwischen verschieden Electrolyten ausschaltet und zunächst nur eine Messung der Potentialdifferenz zwischen verschiedenen Lösungen anstrebt. Dies erreicht er in seinen sogenannten Konzentrationsketten, in denen er nur ein Metall und nur einen Elelectrolyten aber in zwei Konzentrationen verwendet. Solche Ketten, deren epochemachende Theorie Helmholtz zuerst im Jahre 1878 veröffentlichte[1]), werden dann durch James Moser[2]) experimentell untersucht. Im Jahre 1882 lässt dann Helmholtz[3]) eine zweite theoretische Arbeit über denselben Gegenstand folgen, in der er die electromotorische Kraft aus dem Einflusse der Konzentrationen auf die als bekannt vorausgesetzte Dampfspannung des angewandten Metalles

[1]) Wied. An. 3, 201, 1878 – Ges. Abh. I 840.
[2]) Wied. An. 14, 62 1881.
[3]) Berl. Monatsber. 1882 S. 825-Ges. Abh. 2,979.

und aus den Überführungszahlen der Salze berechnen lehrt. Die diesbezüglichen Gedankengänge der Helmholtzschen Theorie der Konzentrationsketten sind in Folgendem ausführlich wiedergegeben.

## Theorie der Helmholtzschen Konzentrationsketten.

Ausgehend von thermodynamischer Grundlage überzeugt sich zunächst Helmholtz von der Gültigkeit des Satzes, dass die maximale Arbeit eines reversiblen isothermen Prozesses gleich ist der Abnahme der freien Energie. Da nun das Maximum der aus einer isothermen Zustandsänderung eines Systems zu gewinnenden Arbeit ganz unabhängig von dem Wege ist, auf welchem die Aenderung stattfindet, und nur abhängen kann von dem Anfangs- und Endzustand des Systemes, so sagt er sich, dass es ihm dann gestattet sein müsse, für den Verlauf der umkehrbaren Zustandsänderung einen beliebigen berechenbaren Weg zu wählen. Er wählt den Fall, wo die Aenderung der freien Energie durch einen beim Stromdurchgang stattfindenden Konzentrationsausgleich bewerkstelligt wird. Seine theoretischen Betrachtungen ergeben dann die Berechnung derjenigen Arbeit, die man bei einer isothermen Destillation des Dampfes der verdünnten Lösung zu der konzentrirteren gewinnt, indem durch letzteren Prozess das System in denselben Endzustand versetzt wird, wie durch den Stromdurchgang. Diese Arbeit wird sodann auf die beim Durchgange eines Coulomb stattfindende Aenderung bezogen.

Diesen Gedankengang wendet Helmholtz an auf seine sogenannten Kalomelketten, d. h. Ketten aus Zink, Zinkchlorid, Kalomel und Quecksilber. Fliesst durch ein solches Element ein Strom, so geht Zink unter Bildung von Zinkchlorid in Lösung. Das Kalomel zerfällt in Quecksilber und Chlor. Letzteres verbindet sich mit dem gelösten Zink zu Zinkchlorid. Werden nun zwei Kalomelelemente mit verschiedenen Zinkchloridlösungen gegen einander geschaltet, so tritt ein Strom auf. In dem einen Element wird soviel Zinkchlorid gebildet als in dem anderen verschwindet. Die Quantität des Kalomels muss auch constant bleiben, da sich auf der einen Seite soviel niederschlägt als auf der auderen Seite fortgeht. Da also Kalomel sowie Quecksilber und Zink keinerlei Änderung erleiden, so kann die auftretende Kraft nur herrühren von der Konzentrationsänderung des Zinkchlorides. Die Stromrichtung ist dadurch gegeben, dass die Konzentration der konzentrirteren Lösung abnimmt, hingegen diejenige der verdünnten Lösung zunimmt. Da nun der gesättigte Dampf einer verdünnten Lösung einen grösseren Dampfdruck hat als derjenige einer konzentrirteren Lösung, so kann durch isotherme Destillation des Dampfes von der verdünnten zu der konzentrirteren Lösung eine Arbeit geleistet werden, welche der Arbeit der electrischen Kräfte gleich ist.

Wenn w die Wassermenge und s die Salzmenge einer Lösung bedeutet, so ist für die Trennung des Salzes und des Wassers der Lösung eine bestimmte Arbeit erforderlich, und zwar für jedes Gramm der Lösung des Salzes derselbe Betrag.

$$\text{Wird } \frac{w}{s} = h \text{ gesetzt,} \qquad (1)$$

so ist die für die Masseneinheit geleistete Arbeit eine

Function von h, was durch $F_h$ bezeichnet sein möge. Somit ist die für die ganze Lösung geleistete Arbeit:

$$E = (w+s)\ F_h. \qquad (2)$$

Unter E ist alsdann die freie Energie F des Systems zu verstehen, wenn die w Gramm Wasser getrennt sind von den s Gramm Salz. Diesen Begriff eingeführt, gibt:

$$F = (w+s)\ F_h \qquad (3)$$

oder mit Benutzung der Gleichung (1)

$$F = s\ (1+h)\ F_h. \qquad (4)$$

Hieraus durch partielle Differentiation nach s:

$$\frac{\delta F}{\delta s} = (1+h)\ F_h - h\ \frac{\delta}{\delta h}\ [(1+h)\ F_h\ ]. \qquad (5)$$

$\frac{\delta F}{\delta s}$ bedeutet die Änderung der freien Energie, nachdem sich 1 Gramm Salz gelöst hat. Ist q das electrochemische Äquivalent, so gehen nach Durchfliessen eines Coulomb q Gramm Salz in Lösung. Die Änderung der freien Energie ist daher dann:

$$\frac{\delta F}{\delta s}\ q = q\left\{(1+h)\ F_h - h\ \frac{\delta}{\delta h}\ [(1+h)F_h\ ]\right\}. \qquad (6)$$

Alle in dieser Gleichung vorkommenden Grössen sind als in den entsprechenden Einheiten ausgedrückt angenommen. Ist also die Arbeit der Dämpfe in absolutem Masssystem angegeben, so sind die Grössen, um Volt-Coulomb zu erhalten, durch $10^7$ zu dividiren.

Die Abnahme der freien Energie bedeutet eine geleistete d. h. negative Arbeit. Bezeichnet man letztere mit A, so ist daher:

$$A = -\ q\left\{(1+h)\ F_h - h\ \frac{\delta}{\delta h}\ [(1+h)\ F_h\ ]\right\}. \qquad (7)$$

Diese Gleichung differentiirt liefert:

$$\frac{\delta A}{\delta h} = q\ h\ \frac{\delta^2}{\delta h^2}\ [(1+h)\ F_h\ ]. \quad (8)$$

Zur Berechnung des zweiten Differentialquotienten verhilft Gleichung (4), welche lautete: $F = s\ (1+h)F_h$ Für s=const. wird

$$\frac{\delta F}{\delta w} = s\ \frac{\delta}{\delta h}\ [(1+h)\,F_h\ ]\ \frac{\delta h}{\delta w}. \quad (9)$$

Da nach Gleichung (1) $\frac{w}{s} = h$, also $\frac{\delta h}{\delta w} = \frac{1}{s}$, geht Gleichung (9) über in:

$$\frac{\delta F}{\delta w} = \frac{\delta}{\delta h}[(1+h)\,F_h\ ]. \quad (10)$$

Dieser Ausdruck mit $\delta w$ multiplizirt stellt die bei reversibler Überführung der Wassermenge dw an der Lösung bei constanter Temperatur zu leistende Arbeit dar, die negativ ist. Wenn wir mit p den Dampfdruck, mit v das Volumen der Masseneinheit bezeichnen, so wird:

$$\frac{\delta F}{\delta w} = -\int_{h=\infty}^{h=h} p\,dv. \quad (11)$$

Sind P und V die Werte, in die p und v für $h=\infty$, d. h. für gesättigten Dampf des reinen Wassers übergehen, so berechnet sich die linke Seite obiger Gleichung in folgender Weise:

Zunächst ist die Wassermenge dw zu verdampfen. Dies bedeutet eine gewonnene Arbeit $= + P\ V\ dw$. (I)

Sodann dehnt sich der Dampf getrennt vom Wasser bis zu dem Volumen $v_h$ aus. Dies entspricht einer gewonnenen Arbeit $= + dw \int_V^{v_h} p\,d\,v.$ (II)

Drittens ist der Dampf bei constantem Drucke $p_h$ von dem Volumen $v_h$ auf das Volumen v zu kom-

primiren. Das ist als eine zu leistende Arbeit

$$= - p_h v_h dw. \qquad (III)$$

Folglich:

$$\frac{\delta F}{\delta W} = - PV - \int_V^{v_h} pdv + p_h v_h \qquad (12)$$

$$= \int_P^p v\, d\, p = - \int_h^\infty v \frac{\delta p}{\delta h} dh. \qquad (13)$$

Nach Gleichung (10) ist $\frac{\delta F}{\delta w}$ nur eine Funktion von h, ebenso wie v und p. Daher ergiebt sich aus Gleichung (10) und (13) nach nochmaliger Differentiation:

$$\frac{\delta^2}{\delta h^2} [(1+h)\ F_h\ ] = v_h \frac{\delta p}{\delta h}. \qquad (14)$$

Diese Gleichung in Gleichung (8) verwertet giebt:

$$\frac{\delta A}{\delta h} = q\ h\ v \frac{\delta p}{\delta h}. \qquad (15)$$

Hat nun das eine Element die Verdünnung $h_0$, das andere die Verdünnung $h_1$, so erhält man integrirt nach h:

$$A_1 - A_0 = q \int_{h_0}^{h_1} h\, v \frac{\delta p}{\delta h} dh. \qquad (16)$$

Ist in dieser Schlussgleichung p als Funktion von h bekannt, so wird die Gleichung ohne weiteres anwendbar, und dies ist das von Helmholtz gefundene Resultat seiner Theorie.

Diese Schlussformel (16) lässt sich aber noch weiter verwerten. Wird nämlich für den Wasserdampf die Gültigkeit der Gasgesetze angenommen, d. h. wird

für v der Ausdruck $\frac{RT}{p}$ eingeführt, so bekommt Gleichung (16) die Gestalt:

$$A_1 - A_0 = q\,R\,T \int_{h_0}^{h_1} h \frac{\delta \log p}{\delta h}\, dh. \qquad (17)$$

Führt man jetzt noch die Hypothese ein, dass die gelöste Substanz eine normale Dampfdruckerniedrigung hervorruft, dass also $\frac{\delta \log p}{\delta h} = \frac{a}{h^2}$ ist, wo a eine Konstante bedeutet, so wird

$$A_1 - A_0 = a\,q\,R\,T \int_{h_0}^{h_1} d \log h. \qquad (18)$$

Da aber h umgekehrt proportional der Konzentration ist, so erhält man schliesslich:

$$A_1 - A_0 = a\,q\,R\,T \int_{c_1}^{c_0} d \log c, \text{ oder} \qquad (19)$$

$$E = a\,q\,RT \log \frac{c_0}{c_1} \qquad (20)$$

Für einen binär dissoziirten Electrolyten mit zweiwertigem Kation ist der constante Factor $aq = \frac{2 \times 4{,}2}{2 \times 96540}$

Für $T = 303^0$ und für $\frac{c_0}{c_1} = e$ ergiebt sich also:

$$E = 0{,}22 \times 10^{-4} \times 2 \times 303 \text{ Volt}$$
$$= 0{,}026\,36 \text{ Volt.}$$

Es führt also die Helmholtzsche Schlussformel (17) bei Einführung obiger Hypothesen auf ein Resultat, das identisch ist mit der energetischen Theorie von Nernst, die jetzt kurz auseinandergesetzt werden soll.

Anmerkung: In Gleichung (17) bis (20) steht log für log nat.

# Nernstsche Theorie.

Zur Aufstellung seiner Grundgleichung benutzte Nernst das Prinzip eines isothermen Kreisprozesses. Seine Überlegungen bestehen im wesentlichen in folgendem:

Fliesst die Einheit der Electricitätsmenge durch eine Konzentrationskette, so wird in dem einen der beiden Elemente, in dem der osmotische Druck $p_1$ herrschen soll, ein electrochemisches Äquivalent des Salzes verschwinden, während in dem anderen Elemente, dessen Lösung der osmotische Druck $p_2$ zukommen soll, ein electrochemisches Äquivalent entstehen wird. Dieser Vorgang, der mit der Erzeugung der electrischen Energie verknüpft ist, kann dadurch rückgängig gemacht werden, dass man ein electrochemisches Äquivalent von dem Drucke $p_2$ durch osmotische Arbeit auf den früheren Druck $p_1$ zurückbringt. Die hierbei zu leistende Arbeit ist, da der Kreisprozess isotherm und reversibel, gleich der electrischen Arbeit. Diese Gedanken lassen sich dann unter der Annahme der Gültigkeit der Gasgesetze für einen gelösten vollständig dissoziirtgedachten Electrolyten folgendermassen mathematisch formuliren:

$$n_i R T d\ln p = n_e e_0 dE.$$

Hier bedeuten:

$n_i$ diejenige Anzahl von Jonen, in die ein Molekül des betreffenden Salzes zerfällt,

$n_e$ diejenige Anzahl von Valenzen, mit welcher der electropositive Teil des Metallsalzes an den electronegativen Teil gebunden ist,

$e_0$ diejenige Electrizitätsmenge, die dem Atomgewichte eines einwertigen Metalles anhaftet und
E die auftretende electromotorische Kraft.

Da der osmotische Druck proportional der Konzentration ist, lässt sich obige Gleichung nach erfolgter Integration auf folgende Form bringen:

$$E = \frac{n_i}{n_e \cdot e_0} R T \ln \frac{c_0}{c_1},$$

wo $c_0$ und $c_1$ die Konzentrationen sind.

Erkenntnistheoretisch ist bezüglich der beiden Theorieen hervorzuheben, dass die von Helmholtz unbeschränkte Gültigkeit beanspruchen muss, weil sie nur auf dem Gesetze von der Erhaltung der Energie basirt, während die Nernstsche Theorie sich auf die Hypothese der electrolytischen Dissoziation gründet, deren Konsequenzen, teilweise nur eine angenäherte Übereinstimmung mit der Beobachtung ergeben, teilweise in directem Widerspruche damit stehen. Einer vielseitigen Prüfung der Helmholtzschen Theorie stellt sich die Schwierigkeit entgegen, dass die Dampfspannungen der Lösungen in ihrer Abhängigkeit von den Konzentrationen nur vereinzelt gemessen und überhaupt nur schwer zu ermitteln sind. Da aber die Konzentrationsketten in der Theorie der Lösungen eine hervorragende Rolle spielen, so erschien eine systematische Inangriffnahme von genauen Messungen angebracht. Von den vielen untersuchten Ketten wurden aber nur die mit Zink- und Cadmiumsulfatlösungen nach Helmholtzschem Typus hergestellten für genaue Messungen als tauglich befunden.

# Experimentelle Erörterungen.

Die Gefässe der zu untersuchenden Elemente waren im allgemeinen der bekannten H-Form der Clarkelemente nachgebildet. Im einzelnen hatten sie jedoch folgende Abweichung:

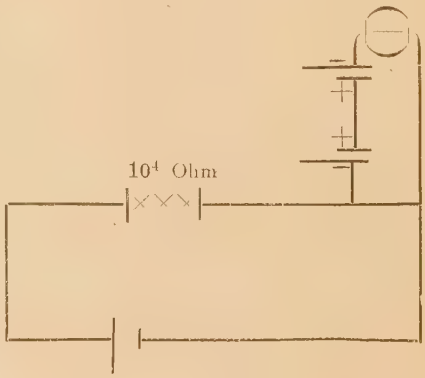
Die unteren Theile der Vertikalrohre waren kugelförmig erweitert, um eine möglichst grosse Electrodenfläche zu bieten. Ferner befand sich in dem Verbindungsstücke der beiden Schenkel ein Hahn, welcher während der Herstellungszeit der Elemente geschlossen gehalten wurde, um ein Hinübertreten des Mercurosulfates aus dem einen Schenkel in den anderen zu verhindern. Der eine Schenkel war auch verlängert, um eine bequeme, aber hinreichend sichere Befestigung des Glasapparates leicht zu ermöglichen. Die Höhe der Vertikalschenkel betrug circa 12 cm bezüglich 8 cm, die durchschnittliche Weite 2 cm. Die Electroden waren Platindrähte, eingeschmolzen in enge Glasrohre, die in die Schenkel eingeführt wurden.

Bei der Herstellung der einzelnen Elemente wurde sehr sorgfältig zu Werke gegangen. Die Quecksilbersalze, die von Kahlbaum-Berlin bezogen waren, wurden mehrmals mit den Lösungen, mit denen sie später in Berührung treten sollten, gewaschen, um etwaige Verunreinigungen zu eliminiren. Die Salze waren ebenfalls von Kahlbaum-Berlin als chemisch rein bezogen. Ihre einzelnen Lösungen wurden durch Verdünnungen einer zuerst hergestellten Normallösung erhalten. Als Amalgame wurden dreiprozentige Konzentrationen verwandt, die vor der Zusammensetzung der einzelnen Elemente in hinreichender Menge für die ganze Untersuchung hergestellt wurden. Das Quecksilber, das als Kathode diente, war von Merck-Darmstadt als Hg purissimum electrolytisch gereinigt bezogen. Nach ihrer Fertigstel-

lung blieben die einzelnen Elemente noch circa eine Woche ausser Gebrauch bei verschlossenen Hähnen.

Das so erhaltene Element wurde zunächst in ein Quecksilberbad so tief eingetaucht, dass das Verbindungsrohr vollständig verdeckt war. Das Ganze wurde dann in ein sonst als Thermostat benutztes Gefäss gebracht, dessen Wasser durch einen dreiflügeligen Mechanismus in beständiger Bewegung gehalten wurde. Durch Nachfüllen wurde dafür gesorgt, dass das Wasserbad sich auf demselben Niveau hielt. Unmittelbar neben dem eingetauchten Elemente befand sich in einem dem grösseren Glasschenkel an Gestalt, Grösse und Dicke nachgebildeten Reagensglase ein mit Zehntelgradeinteilung versehenes Normalthermometer. Dieses Reagensglas war mit demselben Amalgame und derselben Lösung bis zu derselben Höhe angefüllt wie das zu messende Element. Diese Einrichtung war deshalb getroffen worden, um annehmen zu dürfen, dass die abgelesenen Temperaturen mit den thatsächlichen Temperaturen in den Elementen übereinstimmten. Die Ablesung der einzelnen Temperaturen geschah mittelst eines Fernrohres, das unmittelbar neben dem Galvanometerfernrohre stand. So war es möglich, nach der electrischen Messung sofort die Temperaturen genau abzulesen.

Die Messung der E. M. K. geschah nach der Kompensationsmethode. Die Anordnung ist aus beistehender Skizze ersichtlich.



Da die jedesmal zu messende Kraft im Galvanometerstromkreise im Vergleich zu der im Hauptstromkreise wirkenden Kraft des Westonelementes gross war, so erwies es sich als notwendig, eine der Kraft des Versuchselementes annähernd gleiche constante Kraft gegenzuschalten. Die constante Kraft wurde bei Messung der Cadmiumsulfatelemente von einem Westonelement, bei den Zinksulfatelementen von einem Clarkelement geliefert. Der Haupt- sowie der Galvanometerstromkreis konnten vermittelst eines Doppelstromschlüssels gleichzeitig geöffnet und auch gleichzeitig geschlossen werden. Das benutzte Galvanometer war ein Edelmann'sches nach dem Prinzip von Deprez d'Arsonval. Es hatte die Empfindlichkeit von der Grössenordnung $10^{-10}$.

Die kompensirende constante Kraft des Hauptstromkreises sowie diejenige des Galvanometerstromkreises befanden sich in je einem Olivenölbade und das Ganze wieder in einem Thermostaten, der auf $30^0$ eingestellt war. Zwei in den Oelbädern befindliche Thermometer, die mit einander verglichen worden waren, zeigten dieselben Temperaturen an. Auch hier wurde das Wasser des Thermostaten durch Nachfüllen auf constanter Höhe gehalten.

Auf die Messung eines einzelnen Elementes wurden circa zehn Stunden verwandt.

Um den Temperaturunterschied des Wasser- und Quecksilberbades auf ein Minimum herabzudrücken, wurde die Temperatur des Wassers vor jeder Messung circa zehn Minuten lang durch geeignete Regulirung des Bunsenbrenners constant zu halten gesucht.

Die Resultate der so erhaltenen Messungen sind in nachstehenden Tabellen zusammengestellt, die ohne weiteres verstanden werden.

**Tabelle I.**

| Hg | $Hg_2SO_4$ | $CdSO_4$ c=1 | Cdam. |
|---|---|---|---|

| Temp. | E. M. K. |
|---|---|
| 18,26° | 1,043 365 Volt |
| 24,7° | 1,039 605 „ |
| 28,5° | 1,037 300 „ |
| 33,01° | 1,034 588 „ |
| 37,4° | 1,031 939 „ |
| 41,9° | 1,029 171 „ |
| 46,1° | 1,026 565 „ |
| 49,95° | 1,024 132 „ |
| 53,1° | 1,022 211 „ |
| 56,4° | 1,020 251 „ |
| 60,85° | 1,017 485 „ |
| 65,17° | 1,015 013 „ |
| 68,3° | 1,013 070 „ |
| 68,26° | 1,012 919 „ |
| 60,55° | 1,017 496 „ |
| 55,5° | 1,020 527 „ |
| 50,6° | 1,023 553 „ |
| 46,9° | 1,025 963 „ |
| 42,2° | 1,028 924 „ |
| 38,8° | 1,031 351 „ |
| 32,8° | 1,035 199 „ |
| 28,4° | 1,038 019 „ |
| 24,6° | 1,039 988 „ |
| 21,20° | 1,042 117 „ |
| 18,00° | 1,043 538 „ |

**Tabelle II.**

| Hg | $Hg_2SO_4$ | $CdSO_4$ $c=1/e$ | Cdam. |
|---|---|---|---|

| Temp. | E. M. K. |
|---|---|
| 17° | 1,056 867 Volt |
| 21,6° | 1,054 576 „ |
| 26,05° | 1,052 299 „ |
| 29,6° | 1,050 461 „ |
| 34,9° | 1,047 829 „ |
| 41,5° | 1,044 362 „ |
| 44,9° | 1,042 585 „ |
| 48,8° | 1,040 197 „ |
| 54,5° | 1,036 933 „ |
| 59,7° | 1,033 885 „ |
| 64,4° | 1,031 219 „ |
| 67,7° | 1,029 301 „ |
| 65,9° | 1,030 338 „ |
| 59,5° | 1,033 936 „ |
| 53,6° | 1,037 352 „ |
| 48° | 1,040 467 „ |
| 42,6° | 1,043 484 „ |
| 38,3° | 1,045 873 „ |
| 33,6° | 1,048 404 „ |
| 28° | 1,051 393 „ |
| 23,1° | 1,054 429 „ |
| 18,1° | 1,056 368 „ |

## Tabelle III.

| Hg \| $Hg_2SO_4$ \| $CdSO_4$ $c=1/e^2$ \| Cdam. | |
|---|---|
| Temp. | E. M. K. |
| 19,7° | 1,065 475 Volt |
| 25,7° | 1,062 619 „ |
| 29,9° | 1,060 376 „ |
| 35,1° | 1,057 697 „ |
| 38,1° | 1,056 047 „ |
| 42,4° | 1,053 659 „ |
| 46,9° | 1,051 252 „ |
| 49,5° | 1,049 880 „ |
| 53,9° | 1,047 461 „ |
| 59° | 1,044 768 „ |
| 63,6° | 1,042 118 „ |
| 68,5° | 1,039 204 „ |
| 70,2° | 1,038 238 „ |
| 69,3° | 1,039 047 „ |
| 64,8° | 1,041 539 „ |
| 60,6° | 1,043 800 „ |
| 55,4° | 1,046 704 „ |
| 51,4° | 1,049 072 „ |
| 47,4° | 1,051 403 „ |
| 42,7° | 1,053 904 „ |
| 38,5° | 1,056 235 „ |
| 34,4° | 1,058 415 „ |
| 29,5° | 1,060 823 „ |
| 25,2° | 1,062 976 „ |
| 19,8° | 1,065 509 „ |

**Tabelle IV.**

| Hg \| $Hg_2SO_4$ \| $CdSO_4$ $c=1/10$ \| Cdam. |
|---|

| Temp. | E. M. K. |
|---|---|
| 19,8° | 1,069 912 Volt |
| 24,22° | 1,067 925 „ |
| 28,2° | 1,065 929 „ |
| 31,08° | 1,063 543 „ |
| 37,6° | 1,061 174 „ |
| 40,8° | 1,059 562 „ |
| 44,6° | 1,057 499 „ |
| 50,43° | 1,054 301 „ |
| 54,3° | 1,052 997 „ |
| 58,6° | 1,049 942 „ |
| 63,33° | 1,047 129 „ |
| 69,7° | 1,043 600 „ |
| 70° | 1,043 369 „ |
| 66,89° | 1,045 119 „ |
| 62,82° | 1,047 669 „ |
| 58° | 1,050 354 „ |
| 55,76° | 1,051 579 „ |
| 53° | 1,053 042 „ |
| 49° | 1,055 240 „ |
| 47° | 1,056 319 „ |
| 40,4° | 1,059 727 „ |
| 37,4° | 1,061 320 „ |
| 34,4° | 1,062 850 „ |
| 32° | 1,063 997 „ |
| 27,5° | 1,066 210 „ |
| 23,3° | 1,068 210 „ |

**Tabelle V.**

| Hg \| $Hg_2SO_4$ \| $ZnSO_4$ c=1 \| Znam. |
|---|

| Temp. | E. M. K. |
|---|---|
| 18,8° | 1,463 763 Volt |
| 23,7° | 1,459 521 „ |
| 27,2° | 1,456 592 „ |
| 31,1° | 1,453 362 „ |
| 35° | 1,450 129 „ |
| 39,6° | 1,446 249 „ |
| 44,3° | 1,442 269 „ |
| 49,5° | 1,437 949 „ |
| 53,4° | 1,434 719 „ |
| 57° | 1,431 632 „ |
| 60,9° | 1,428 184 „ |
| 68,1° | 1,422 129 „ |
| 66° | 1,423 884 „ |
| 58,8 | 1,430 501 „ |
| 54,3° | 1,434 031 „ |
| 47,4° | 1,440 115 „ |
| 42,8° | 1,443 991 „ |
| 38° | 1,447 904 „ |
| 33,8° | 1,451 340 „ |
| 27,8° | 1,456 330 „ |
| 23,5° | 1,459 931 „ |
| 17,8° | 1,464 505 „ |
| 17,7° | 1,464 472 „ |

## Tabélle VI.

| Hg | $Hg_2SO_4$ | $ZnSO_4$ c = 1/e | Zn-Am. |
|---|---|---|---|

| Temp. | E. M. K. |
|---|---|
| 16,0 | 1,473 253 Volt |
| 21,8° | 1,469 064 „ |
| 27,43° | 1,464 902 „ |
| 32,75° | 1,460 726 „ |
| 38,6° | 1,456 098 „ |
| 43,3° | 1,452 281 „ |
| 47,4° | 1,448 741 „ |
| 51,4° | 1,445 351 „ |
| 55,45° | 1,441 925 „ |
| 59,4° | 1,438 508 „ |
| 66° | 1,433 026 „ |
| 65,86° | 1,433 550 „ |
| 58,9° | 1,439 696 „ |
| 51,92° | 1,445 213 „ |
| 44,0° | 1,451 784 „ |
| 38,05° | 1,456 233 „ |
| 31,04° | 1,462 072 „ |
| 26,5° | 1,465 346 „ |
| 22,1° | 1,468 776 „ |
| 16,02° | 1,473 401 „ |

## Tabelle VII.

| Hg | $Hg_2SO_4$ | $ZnSO_4$ $c=1/e^2$ | Zn-Am. |
|---|---|---|---|

| Temp. | E. M. K. |
|---|---|
| 17,72° | 1,480 844 Volt |
| 22,2° | 1,477 656 „ |
| 27,1° | 1,474 660 „ |
| 32,68° | 1,470 537 „ |
| 37,05° | 1,467 104 „ |
| 41,1° | 1,464 232 „ |
| 44,6° | 1,461 482 „ |
| 49,3° | 1,457 792 „ |
| 53,9° | 1,454 150 „ |
| 58,7° | 1,450 190 „ |
| 62,9° | 1,446 766 „ |
| 67,1° | 1,442 991 „ |
| 66,3° | 1,443 482 „ |
| 60,7° | 1,448 149 „ |
| 54,6° | 1,453 083 „ |
| 50,06° | 1,456 599 „ |
| 48,45° | 1,457 977 „ |
| 39,95° | 1,464 783 „ |
| 34,15° | 1,469 160 „ |
| 29,6° | 1,472 679 „ |
| 26,16° | 1,475 107 „ |
| 21,6° | 1,478 316 „ |
| 17,6° | 1,480 982 „ |
| 16° | 1,482 066 „ |

## Tabelle VIII.

| Hg | $Hg_2SO_4$ | $ZnSO_4$ $c=1/10$ | Zn-Am. |
|---|---|---|---|

| Temp. | E. M. K. |
|---|---|
| 14,62° | 1,489 601 Volt |
| 20,3° | 1,485 600 „ |
| 25,21° | 1,482 107 „ |
| 29° | 1,479 531 „ |
| 34,22° | 1,475 685 „ |
| 38,4° | 1,472 653 „ |
| 42,3° | 1,469 543 „ |
| 46,8° | 1,466 142 „ |
| 52° | 1,462 014 „ |
| 55,45° | 1,459 734 „ |
| 59,5° | 1,456 366 „ |
| 63,93° | 1,452 715 „ |
| 64,° | 1,452 589 „ |
| 58,86° | 1,456 791 „ |
| 53,7° | 1,461 039 „ |
| 47,9° | 1,465 480 „ |
| 42,2° | 1,469 889 „ |
| 38,06° | 1,473 115 „ |
| 32,35° | 1,477 445 „ |
| 26,68° | 1,481 540 „ |
| 22,23° | 1,484 656 „ |
| 14,3° | 1,489 984 „ |

Werden die einzelnen Tabellenwerte geometrisch verwertet und zwar die Temperaturen als Abscissen und die electromotorischen Kräfte als Ordinaten, so ergeben sich die beiliegenden Kurven, von denen jedesmal die blau gezogene die bei Erwärmung gemessenen Werte, die schwarz gezogene die bei Abkühlung beobachteten und die rot gezogene die Mittelwerte aus beiden repräsentirt. Die Gestalt der einzelnen Kurven führt zu der Annahme, dass hier die electromotorischen Kräfte und die Temperaturen in linearer Abhängigkeit stehen. Unter dieser Voraussetzung lassen sich für die einzelnen Ketten folgende Gleichungen aufstellen:

## I. Cadmiumsulfatketten.

1. Kette: $Cd\text{-}Am \mid \begin{matrix} CdSO_4 \\ c=1 \end{matrix} \mid Hg_2SO_4 \mid Hg$

$$E_1 = 1{,}222695 - 6{,}5 \times 10^{-4} \times T.$$

2. Kette: $Cd\text{-}Am \mid \begin{matrix} CdSO_4 \\ c=1/e \end{matrix} \mid HgSO_4 \mid Hg$

$$E_{1/e} = 1{,}214476 - 5{,}42 \times 10^{-4} \times T.$$

3. Kette: $Cd\text{-}Am \mid \begin{matrix} CdSO_4 \\ c=1/10 \end{matrix} \mid Hg_2SO_4 \mid Hg$

$$E_{1/e^2} \quad 1{,}223314 - 5{,}38 \cdot 10^{-4} \times T.$$

4. Kette: $Cd\text{-}Am \mid \begin{matrix} CdSO_4 \\ c=1/10 \end{matrix} \mid Hg_2SO_4 \mid Hg.$

$$E_{1/10} \quad 1{,}22554 - 5{,}30 \times 10^{-4} \times T.$$

## II. Zinksulfatketten.

1. Kette: $Zn\text{-}Am \mid \frac{ZnSO_4}{c=1} \mid Hg_2SO_4 \mid Hg$

$$E_1 = 1{,}712\ 15 - 8{,}50 \times 10^{-4} \times T.$$

2. Kette: $Zn\text{-}Am \mid \frac{ZnSO_4}{c=1/e_1} \mid Hg_2SO_4 \mid Hg$

$$E_{1/e} = 1{,}707\ 98 - 8{,}10 \times 10^{-4} \times T.$$

3. Kette: $Zn\text{-}Am \mid \frac{ZnSO_4}{c=1/e^2} \mid Hg_2SO_4 \mid Hg$

$$E_{1/e^2} = 1{,}704\ 604 - 7{,}68 \times 10^{-4} \times T.$$

4. Kette: $Zn\text{-}Am \mid \frac{ZnSO_4}{c=1/10} \mid Hg_2SO_4 \mid Hg$

$$E_{1/10} = 1{,}706\ 809 - 7{,}53 \times 10^{-4} \times T.$$

Werden jetzt die einzelnen Cadmiumsulfatketten sowohl wie die einzelnen Zinksulfatketten zu je zwei als Konzentrationsketten kombinirt, so berechnen sich deren electromotorische Kräfte für $T = 273^0 + 30^0 \cdot 303^0$ zu folgenden Werten:

## I. Cadmiumsulfatkonzentrationsketten.

1. Kette: Cd-Am | $CdSO_4$ $c = 1/10$ | $CdSO_4$ $c = 1/e^2$ | Cd

E = 0,00465 Volt.

2. Kette: Cd-Am | $CdSO_4$ $c = 1/e^2$ | $CdSO_4$ $c = 1/e$ | Cd

E = 0,01005 Volt.

3. Kette: Cd-Am | $CdSO_4$ $c = 1/e$ | $CdSO_4$ $c = 1$ | Cd

E = 0,01390 Volt.

4. Kette: Cd-Am | $CdSO_4$ $c = 1/10$ | $CdSO_4$ $c = 1/e$ | Cd

E = 0,01470 Volt.

5. Kette: Cd-Am | $CdSO_4$ $c = 1/e^2$ | $CdSO_4$ $c = 1$ | Cd

E = 0,02395 Volt.

6. Kette: Cd-Am | $CdSO_4$ $c = 1/10$ | $CdSO_4$ $c = 1$ | Cd

E = 0,02860 Volt.

## II. Zinksulfatkonzentrationsketten.

1. Kette: Zn-Am | $ZnSO_4$ $c=1/10$ | $ZnSO_4$ $c=1/e^2$ | Zn

E=0,00675 Volt.

2. Kette: Zn-Am | $ZnSO_4$ $c=1/e^2$ | $ZnSO_4$ $c=1/e$ | Zn

E=0,00935 Volt.

3. Kette: Zn-Am | $ZnSO_4$ $c=1/e$ | $ZnSO_4$ $c=1$ | Zn

E=0,00795 Volt.

4 Kette: Zn-Am | $ZnSO_4$ $c=1/10$ | $ZnSO_4$ $c=1/e$ | Zn

E=0,01610 Volt.

5. Kette: Zn-Am | $ZnSO_4$ $c=1/e^2$ | $ZnSO_4$ $c=1$ | Zn

E=0,01730 Volt.

6. Kette: Zn-Am | $ZnSO_4$ $c=1/10$ | $ZnSO_4$ $c=1$ | Zn

E=0,02405 Volt.

Nach Nernst ist die elektromotorische Kraft der Konzentrationsketten nur abhängig von dem Verhältnisse der jedesmaligen beiden Konzentrationen. Unter dieser Annahme würden sich für dieselbe Temperatur T=303° folgende Werte ergeben:

1. $E_{c=1/10} - E_{c=1/e^2} = \frac{2 \times 4{,}2 \times R \times T}{2 \times 96540} \ln \frac{10}{e^2}$

$$\frac{2 \times 4{,}2 \times 2 \times 303}{2 \times 96540} \times 0{,}26$$

$$0{,}02636 \times 0{,}26$$

$$= 0{,}00685 \text{ Volt.}$$

2. $E_{c=1/e^2} - E_{c=1/e} = 0{,}02636 \ln e$

$$= 0{,}02636 \text{ Volt.}$$

3. $E_{c=1/e} - E_{c=1} = 0{,}02636 \ln e$

$$= 0{,}02636 \text{ Volt.}$$

4. $E_{c=1/10} - E_{c=1/e} = 0{,}02636 \ln \frac{10}{e}$

$$= 0{,}02636 \times 1{,}3$$

$$= 0{,}03427 \text{ Volt.}$$

5. $E_{c=1/e^2} - E_{c=1} = 0{,}02636 \ln e^2$

$$0{,}02636 \times 2$$

$$= 0{,}05272 \text{ Volt.}$$

6. $E_{c=1/10} - E_{c=1} = 0{,}02636 \ln 10$

$$0{,}02636 \times 2{,}3$$

$$= 0{,}06063 \text{ Volt.}$$

In den nachstehenden Kolonnen sind die mit Hülfe der experimentellen Daten für die einzelnen Konzentrationsketten berechneten Werte mit den nach der Nernst'schen Formel sich ergebenden einander gegenüber gestellt. In der ersten Kolonne stehen die jedesmaligen Konzentrationen, in der zweiten und dritten die für Cadmium- und Zinksulfatkonzentrationsketten experimentell berechneten und in der vierten die nach der Nernstschen Gleichung sich ergebenden electromotorischen Kräfte.

| 1. | 2. | 3. | 4. |
|---|---|---|---|
| Konzentrationen c= | $CdSO_4$-Konz. ketten — beobachtet E. M. K. | $ZnSO_4$-Konz. ketten — beobachtet E. M. K. | Nach Nernst berechnet E. M. K. |
| 1) $\frac{1}{10}$ u. $\frac{1}{e^2}$ | 0,004 65 | 0,006 75 | 0,006 85 |
| 2) $\frac{1}{e^2}$ u. $\frac{1}{e}$ | 0,010 05 | 0,009 35 | 0,026 36 |
| 3) $\frac{1}{e}$ u. 1 | 0,013 90 | 0,007 95 | 0,026 36 |
| 4) $\frac{1}{10}$ u. $\frac{1}{e}$ | 0,014 70 | 0,016 10 | 0,034 27 |
| 5) $\frac{1}{e^2}$ u. 1 | 0,023 95 | 0,017 30 | 0,052 72 |
| 6) $\frac{1}{10}$ u. 1 | 0,028 60 | 0,024 05 | 0,060 63 |

Aus den zusammengestellten Resultaten geht ohne weiteres hervor, dass die Nernst'sche Theorie für die hier verwandten Lösungen nicht anwendbar ist, mit anderen Worten, dass die Lösungen zu konzentrirt sind, um den Voraussetzungen der Nernst'schen Theorie zu genügen. Bezüglich des Cadmiumsulfates ergibt sich, dass die nach Nernst berechneten Werte sich etwa dem doppelten Betrage der beobachteten nähern. Im Sinne der electrolytischen Dissoziation wären die beobachteten Resultate dahin zu deuten, dass die Lösungen nur zum geringen Teile dissoziirt sind. Die Zinksulfatketten - die Ketten $1/e^2|1/10$ u. $1/e|1/10$ ausgenommen - zeigen noch grössere Abweichungen, als die Cadmiumsulfatketten. Diese Abweichungen sind nicht mehr dadurch zu erklären, dass man sie auf eine im Sinne Nernst's stattfindende unzureichende binäre Dissoziation des Zinksulfates in Zinkionen u. Sulfionen zurückführt. Eine leichte Rechnung ergibt nämlich, dass die Änderung der electromotorischen Kraft mit der Abnahme der durchschnittlichen Konzentration die Hypothese einer binären Dissoziation ausschliesst. Um dies zu zeigen, diene die Kette: $1/e^2|1/e$.

Zieht man aus dem Massenwirkungsgesetze und der Nernst'schen Theorie die Konsequenzen, so dürfte die maximale Abweichung der beobachteten Werte von den berechneten nicht grösser sein als hundert Prozent, indem nämlich eine Konzentrationskette mit so stark conzentrirten Lösungen, dass die Dissoziation zu vernachlässigen ist, die Hälfte derjenigen Kraft liefert, die bei demselben Konzentrationsverhältnisse durch Ketten mit sehr verdünnten, d. h. im Sinne Nernst's mit vollständig dissoziirten Lösungen erreicht wird. Die Beobachtung ergibt nun für die Kette: $1/e^2|1/e$ den Wert 0,00935 Volt, während die Nernst'sche Theorie einen das Zweieinhalbfache übersteigenden Wert liefert.

Die Helmholtzsche Formel hat zwar, wie bereits früher erwähnt, für alle Konzentrationen Berechtigung, kann aber hier nicht in Betracht gezogen werden, da die betreffenden Dampfspannungen nicht gegeben sind.

Schliesslich ist noch zu erwähnen, dass in den aus den Messungen sich ergebenden linearen Gleichungen für die Berechnung der Temperaturcoeffizienten der einzelnen Ketten Constanten auftreten, die sowohl für die einzelnen Cadmiumsulfatketten als auch Zinksulfatketten angenähert identisch sind. Diese Identität würde bedeuten, dass die einzelnen Kurven sich in dem Abscissenpuncte $T=0^0$ schneiden müssten, d. h. dass die electromotorischen Kräfte der Ketten bei dem absoluten Nullpunkte einander gleich wären.

---

Diese Arbeit ist im physikalischen Institute der Universität zu Bonn angefertigt worden. Das Thema hat mir Herr Privatdozent Dr. Bucherer überlassen. Hierfür sowie für das durch Rat und That bewiesene Interesse an meinen Untersuchungen möchte ich Herrn Dr. Bucherer auch an dieser Stelle meinen Dank aussprechen.

Bonn, im November 1901.

# Lebenslauf.

Ich Peter Schwalbach wurde am 9. Februar 1868 zu Derlen Kreis Saarlouis als Sohn des Land- und Gastwirtes Peter Schwalbach und dessen verstorbenen Ehefrau Maria geb. Braun geboren. Nachdem ich bis zu meinem 14. Lebensjahre der Schule meines Heimatsortes angehört hatte, besuchte ich bis zum Jahre 1887 die höhere Bürgerschule, späteres Realprogymnasium zu Saarlouis. In den Jahren 1887 und 1888 war ich in einem practischen Berufe thätig. Hiernach war ich Schüler der Gymnasien zu Saargemünd und Münstereifel, an welch letzteren Anstalt ich im Jahre 1893 die Reifeprüfung ablegte. Im darauffolgenden Sommer-Semester bezog ich die Universität Bonn, um zunächst während vier Semester philosophische und nationalökonomische Vorlesungen zu hören. Nach zweijähriger Unterbrechung nahm ich Ostern 1897 an hiesiger Universität das Studium wieder auf, das in den folgenden 4 Jahren auf Philosophie, Geographie, Mathematik und Naturwissenschaften sich erstreckte.

Meine akademischen Lehrer waren folgende Herren Professoren und Dozenten:

Anschütz, Baeumker, Bender (†), Bucherer, Dietzel, Elter, Erdmann, Geyser, Gothein, Hagenbach, Heffter, Kayser, Kortum, Küstner, Laspeyres, Lipschitz, Lorberg, Neuhäuser (†), Pelmann, A. Pflüger, Rauff, Rein, Schlesinger, Wentscher.

Allen diesen hochverehrten Herren fühle ich mich zu grossem Danke verpflichtet.

# Thesen:

1. Helmholtz hat zuerst die Erforschung der electromotorischen Kräfte auf eine wissenschaftliche Basis gebracht.

2. Die Helmholtzsche Theorie der Ketten reicht aus, um alle Konzentrations- und Flüssigkeitsketten so zu berechnen, dass ihre Prüfung an der Hand der Erfahrung möglich ist.

3. Die Gültigkeit der mittelst einer semipermeablen Membran abgeleiteten Gesetzmässigkeiten ist eine fragliche, weil der Beweis der Realisirbarkeit der der Membran zugeschriebenen Eigenschaften nicht erbracht ist.

4. Die lediglich introspective Psychologie ist überall da methodologisch unzulänglich, wo es möglich ist, ihre Daten durch physiologische Untersuchungen, insbesondere durch experimentelle, mittelbar genauer zu bestimmen.

Berichtigung:

Man lese:

1. Seite 18 Zeile 10 und 11 von oben: „In demselben Quecksilberbade“ für „Unmittelbar neben dem eingetauchten Elemente“.

2. Seite 20
3. „ 21
4. „ 22
5. „ 23
6. „ 24

„Cd-Am“ für „Cdam“.

0° Celsius 5° → 10° 15° 20° 25° 30° 35° 40° 45° 50° 55° 60° 65° 70°

1,4875 Volt ↓

1,4850
1,4825
1,4800
1,4775
1,4750
1,4725
1,4700
1,4675
1,4650
1,4625
1,4600
1,4575
1,4550
1,4525
1,4500
1,4475
1,4450
1,4425
1,4400

↑ 1,4375 Volt

Zinkmyl-Sulfat-Ketten

e = 1/10 a
a 1/1 = a
e = 1/e2 a
a 1/1 = a
e = 1/e a
a 1/1 = a
e = 1 a
a 1/1 = a

Kupfervitriol-Ketten

0° Celsius 5° → 10° 15° 20° 25° 30° 35° 40° 45° 50° 55° 60° 65° 70°